

**POLYMERIC COMPOUND FOR RESIST AND RESIST COMPOSITION**

**Patent number:** JP2001278919  
**Publication date:** 2001-10-10  
**Inventor:** ARAI TAKASHI; FUNAKI KATSUNORI; SHUDO MASASHI  
**Applicant:** DAICEL CHEM  
**Classification:**  
**- International:** C08F220/10; C08F8/12; C08F220/12; C08K5/00; C08L33/04; G03F7/039; H01L21/027  
**- european:**  
**Application number:** JP20000093286 20000330  
**Priority number(s):** JP20000093286 20000330

**Abstract of JP2001278919**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a polymeric compound for a resist having a superior film forming property as well as keeping resist characteristics such as an alkali- solubility and an adhesiveness to substrate. **SOLUTION:** The polymeric compound for a resist comprises a repetition unit having an acid-eliminating group, a repetition unit having an adhesion group to substrate, and a repetition unit expressed by formula (1), wherein R1 represents a hydrogen atom or a methyl group, R2 represents a 3-8C alkyl group (provided that a tertiary alkyl group is excluded). The repetition unit expressed by formula (1) is about 0.01-30 mol % of all the repetition units composing a polymer.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-278919  
(P2001-278919A)

(43) 公開日 平成13年10月10日 (2001. 10. 10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 F 220/10		C 0 8 F 220/10	2 H 0 2 5
8/12		8/12	4 J 0 0 2
220/12		220/12	4 J 1 0 0
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	
C 0 8 L 33/04		C 0 8 L 33/04	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 20 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-93286 (P2000-93286)

(22) 出願日 平成12年3月30日 (2000. 3. 30)

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社  
大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 新井 隆

兵庫県姫路市広畑区小坂164-26

(72) 発明者 船木 克典

兵庫県姫路市網干区新在家1367-5

(72) 発明者 首藤 真史

兵庫県揖保郡太子町福地138

(74) 代理人 100101362

弁理士 後藤 幸久

最終頁に続く

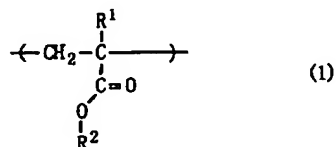
(54) 【発明の名称】 レジスト用高分子化合物及びレジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 アルカリ可溶性や基板密着性等のレジスト特性を保持しつつ優れた成膜性を有するレジスト用高分子化合物を得る。

【解決手段】 本発明のレジスト用高分子化合物は、酸脱離性基を有する繰り返し単位と、基板密着性基を有する繰り返し単位と、下記式 (1)

【化1】

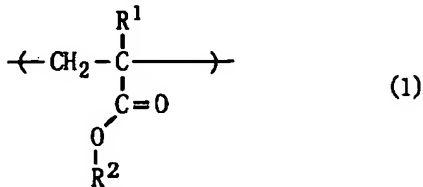


【式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基、R<sup>2</sup>はC<sub>1</sub>~<sub>8</sub>アルキル基 (但し、第3級アルキル基を除く) を示す】で表される繰り返し単位とで構成されている。式 (1) で表される繰り返し単位は、ポリマーを構成する全繰り返し単位の0.01~30モル%程度である。

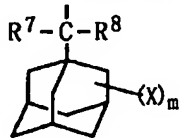
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸脱離性基を有する繰り返し単位と、基板密着性基を有する繰り返し単位と、下記式(1)

【化1】



【式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基、R<sup>2</sup>はC<sub>1-6</sub>アルキル基(但し、第3級アルキル基を除く)を示す]で表される繰り返し単位とで構成されているレジスト用高分子\*



(4)

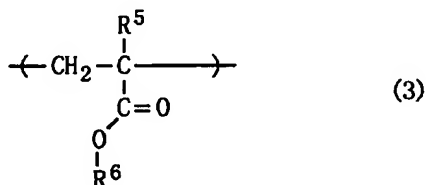


(5)

(式中、R<sup>7</sup>~R<sup>12</sup>は、同一又は異なって、C<sub>1-6</sub>アルキル基、X、Yはアダマンタン環に結合している置換基であって、オキソ基、アルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシ基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシメチル基又は保護基で保護されていてもよいカルボキシ基を示し、m、nは、それぞれ、0~3の整数、pは1又は2を示す)で表される基を示す]で表される繰り返し単位である請求項1記載のレジスト用高分子化合物。

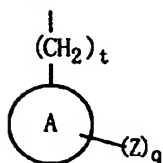
【請求項3】 基板密着性基を有する繰り返し単位が、

【化4】

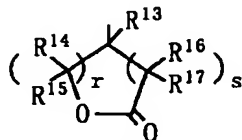


【式中、R<sup>5</sup>は水素原子又はメチル基、R<sup>6</sup>は下記式(8)又は(9)

【化5】



(8)



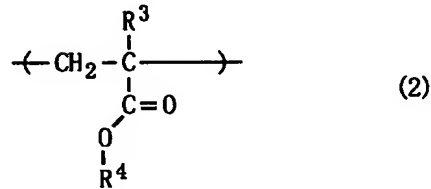
(9)

(式中、環Aは脂環式炭化水素環、Zは環Aに結合している置換基であって、オキソ基、アルキル基、保護基で

\*子化合物。

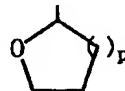
【請求項2】 酸脱離性基を有する繰り返し単位が、下記式(2)

【化2】

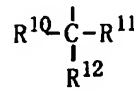


【式中、R<sup>3</sup>は水素原子又はメチル基、R<sup>4</sup>は下記式(4)~(7)

【化3】



(6)



(7)

保護されていてもよいヒドロキシ基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシメチル基又は保護基で保護されていてもよいカルボキシ基を示し、q個のZのうち少なくとも1つはオキソ基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシ基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシメチル基又は保護基で保護されていてもよいカルボキシ基である。R<sup>11</sup>は水素原子又はメチル基、R<sup>12</sup>~R<sup>17</sup>は、同一又は異なって、水素原子又はアルキル基を示す。tは0又は1、qは1~3の整数、rは1~3の整数、sは0~2の整数を示し、r+s=2~4である。但し、環Aがアダマンタン環の場合、-(CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub>-はアダマンタン環の橋頭位に結合している)で表される基を示す]で表される繰り返し単位である請求項1記載のレジスト用高分子化合物。

【請求項4】 式(1)で表される繰り返し単位がポリマーを構成する全繰り返し単位の0.01~30モル%である請求項1~3の何れかの項に記載のレジスト用高分子化合物。

【請求項5】 請求項1~4の何れかの項に記載のレジスト用高分子化合物と光酸発生剤とを含むレジスト組成物。

【請求項6】 請求項5記載のレジスト組成物を基材又は基板上に塗布してレジスト塗膜を形成し、露光及び現像を経てパターンを形成する工程を含む半導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は半導体の微細加工などを行う際に用いるレジスト用高分子化合物とレジスト組成物、並びに該レジスト組成物を用いた半導体の製造

方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体製造工程で用いられるレジストは、光照射により照射部がアルカリ可溶性に変化する性質、シリコンウエハーへの密着性、プラズマエッチング耐性、用いる光に対する透明性等の特性を兼ね備えていなくてはならない。該レジストは、一般に、主剤であるポリマーと、光酸発生剤と、上記特性を調整するための数種の添加剤を含む溶液として用いられるが、用途に応じたレジストを調製するには、主剤であるポリマーが上記の各特性をバランス良く備えていることが極めて重要である。

【0003】半導体の製造に用いられるリソグラフィの露光光源は、年々短波長になってきており、次世代の露光光源として、波長193nmのArFエキシマレーザーが有望視されている。このArFエキシマレーザー露光機に用いられるレジスト用ポリマーのモノマーユニットとして、前記波長に対して透明度が高く、且つエッチング耐性のある脂環式炭化水素骨格を含むユニットを用いることが提案されている（特許第2776273号など）。また、脂環式炭化水素骨格の中でも特にエッチング耐性に優れているアダマンタン骨格を有するポリマーをレジスト用ポリマーとして用いることも知られている。ところが、脂環式炭化水素骨格は、上記のようにエッチング耐性に優れたものの、疎水性が高いことから基板に対する密着性が低いという欠点を有する。そのため、上記文献では、これを改善する目的でカルボキシル基やラクトン環などを有する親水性の高いモノマーユニット（密着性付モノマーユニット）を組み込んだ共重合ポリマーを提案している。

【0004】一方、特開平11-109632号公報には、ヒドロキシル基を導入して親水性を付与したアダマンタン骨格を有するモノマーユニット（密着性付モノマーユニット）と、光照射により発生した酸によってアルカリ可溶性となるモノマーユニット（アルカリ可溶性モノマーユニット）とを有する共重合体が開示されている。

【0005】また、アダマンタン骨格を持つモノマーユニットそのものをアルカリ可溶性モノマーユニットとする試みもなされている（特開平9-73173号公報、特開平9-90637号公報、特開平10-274852号公報、特開平10-319595号公報、特開平11-12326号公報、特開平11-119434号公報など）。

【0006】しかし、上記の脂環式炭化水素骨格を有する共重合体、特にアダマンタン骨格を含むモノマーユニットを有する共重合体は、一般にガラス転移点（T<sub>g</sub>）が高いため、塗膜が脆くて硬く、レジスト薄膜に加工する際にレジスト製造条件の選定が容易でない（薄膜を形成しにくい）という問題があった。このガラス転移点は

共重合体の組成比によって調整できるものであるが、従来、アルカリ可溶性や基板密着性等のレジスト特性を保持しつつガラス転移点を広い範囲でコントロールできる方法は知られていない。

【0007】

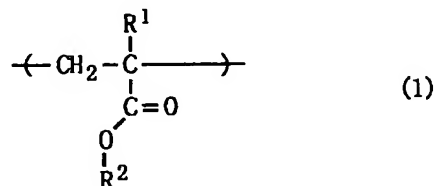
【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、アルカリ可溶性や基板密着性等のレジスト特性を保持しつつ優れた成膜性を有するレジスト用高分子化合物と、この高分子化合物を含むレジスト組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、脆さの改善されたレジスト薄膜を形成可能なレジスト用高分子化合物及びレジスト組成物を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、均質で脆さの低いレジスト薄膜を簡易に且つ効率よく形成できる半導体の製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、特定構造の繰り返し単位（モノマーユニット）を含むポリマーを化学増幅型レジスト用樹脂として用いると、アルカリ可溶性や基板に対する密着性等を保持しつつ、ガラス転移点を広い範囲に調整でき、成膜性や被膜の脆さ等の塗膜物性を大きく改善できることを見出し、本発明を完成した。

【0009】すなわち、本発明は、酸脱離性基を有する繰り返し単位と、基板密着性基を有する繰り返し単位と、下記式（1）

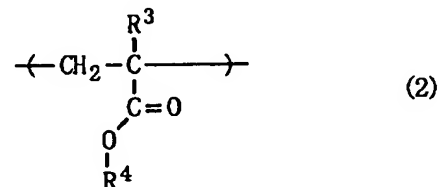
【化6】



【式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基、R<sup>2</sup>はC<sub>1-3</sub>アルキル基（但し、第3級アルキル基を除く）を示す】で表される繰り返し単位とで構成されているレジスト用高分子化合物を提供する。

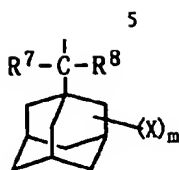
【0010】前記酸脱離性基を有する繰り返し単位として、下記式（2）

【化7】



【式中、R<sup>3</sup>は水素原子又はメチル基、R<sup>4</sup>は下記式（4）～（7）

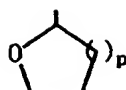
【化8】



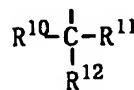
(4)



(5)



(6)

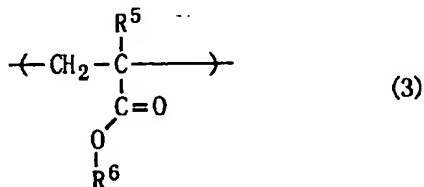


(7)

〔式中、 $R^7 \sim R^{12}$ は、同一又は異なって、 $C_{1-8}$ アルキル基、 $X$ 、 $Y$ はアダマンタン環に結合している置換基であって、オキシ基、アルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシメチル基又は保護基で保護されていてもよいカルボキシル基を示し、 $m$ 、 $n$ は、それぞれ、 $0 \sim 3$ の整数、 $p$ は1又は2を示す〕で表される基を示す〕で表される繰り返し単位が挙げられる。

〔0011〕また、前記基板密着性基を有する繰り返し単位として、下記式(3)

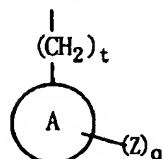
〔化9〕



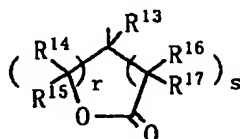
(3)

〔式中、 $R^5$ は水素原子又はメチル基、 $R^6$ は下記式(8)又は(9)

〔化10〕



(8)



(9)

〔式中、環Aは脂環式炭化水素環、Zは環Aに結合している置換基であって、オキシ基、アルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシメチル基又は保護基で保護されていてもよいカルボキシル基を示し、 $q$ 個のZのうち少なくとも1つはオキシ基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシメチル基又は保護基で保護されていてもよいカルボキシル基である。 $R^{13}$ は水素原子又はメチル基、 $R^{14} \sim R^{17}$ は、同一又は異なって、水素原子又はアルキル基を示す。 $t$ は0又は1、 $q$ は1～3の整数、 $r$ は1～3の整数、 $s$ は0～2の整数を示し、 $r + s = 2 \sim 4$ である。但し、環Aがアダマンタン環の場合、 $-(CH_2)_t$ はアダマンタン環の橋頭位に結合している〕で表される基を示す〕で表される繰り返し単位が挙げられる。

〔0012〕前記式(1)で表される繰り返し単位は、例えば、ポリマーを構成する全繰り返し単位の0.01～30モル%である。本発明は、また、上記のレジスト用高分子化合物と光酸発生剤とを含むレジスト組成物を提供する。本発明は、さらに、上記のレジスト組成物を基材又は基板上に塗布してレジスト塗膜を形成し、露光及び現像を経てパターンを形成する工程を含む半導体の製造方法を提供する。

〔0013〕なお、本明細書において、酸脱離性基とは、酸により特定部位が脱離して、カルボキシル基などのアルカリ可溶性基を生成する基を意味する。また、基板密着性基とは、極性基を有し、シリコンウエハーなどの基板に対する密着性を向上させる基を意味する。さらに、本明細書では、「アクリル」と「メタクリル」とを「(メタ)アクリル」、「アクリロイル」と「メタクリロイル」とを「(メタ)アクリロイル」と総称する場合がある。

〔0014〕

〔発明の実施の形態〕本発明のレジスト用高分子化合物は、ポリマー分子を構成する繰り返し単位(モノマーユニット)として、酸脱離性基を有する繰り返し単位と、基板密着性基を有する繰り返し単位と、前記式(1)で表される繰り返し単位とで構成されている。前記各繰り返し単位は、それぞれ1種であってもよく2種以上であってもよい。また、酸脱離性基を有する繰り返し単位と基板密着性基を有する繰り返し単位は同一であってもよい。すなわち、1つの繰り返し単位に酸脱離性基と基板密着性基とを含んでいてもよい。この場合、本発明のレジスト用高分子化合物は、酸脱離性基及び基板密着性基を含む繰り返し単位と、前記式(1)で表される繰り返し単位とで構成できる。本発明のレジスト用高分子化合物は、ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体等の何れであってもよい。

〔0015〕前記酸脱離性基を有する繰り返し単位(以下、単に「繰り返し単位2」と称することがある)は、光酸発生剤から発生した酸によって遊離のカルボキシル基等を生成させるため、アルカリ現像時に可溶化するアルカリ可溶性ユニットとして機能する。また、前記基板密着性基を有する繰り返し単位(以下、単に「繰り返し単位3」と称することがある)は、基板への密着性を高める密着性付与ユニットとして機能する。そして、前記式(1)で表される繰り返し単位(以下、単に「繰り返し単位1」と称することがある)は、ポリマーのガラス

転移温度を調整し、成膜性やレジスト被膜の脆さなどを改善するレジスト膜特性調整ユニットとして機能する。

【0016】前記式(1)において、 $R^1$ は水素原子又はメチル基を示し、 $R^2$ は $C_{1-3}$ アルキル基(但し、第3級アルキル基を除く)を示す。前記 $R^2$ における $C_{1-3}$ アルキル基としては、例えば、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、ペンチル、イソペンチル、1-メチルブチル、1-エチルプロピル、ヘキシル、イソヘキシル、1-メチルペンチル、1-エチルブチル、ヘブチル、1-メチルヘキシル、オクチル、1-メチルヘブチル基などが挙げられる。これらの中でも、 $R^2$ として $C_{1-3}$ アルキル基、特にブチル基などの $C_4$ アルキル基が好ましい。また、 $R^2$ としては直鎖状のアルキル基が好ましい。

【0017】前記酸脱離性基を有する繰り返し単位としては、酸によって特定部位が脱離してアルカリ可溶性基が生成する基を有する繰り返し単位であれば特に限定されないが、その代表的な例として、例えば、前記式

(2)で表される繰り返し単位が挙げられる。

【0018】前記式(2)において、 $R^1$ は水素原子又はメチル基を示し、 $R^2$ は前記式(4)～(7)で表される基を示す。式(4)～(7)中、 $R^2 \sim R^{12}$ は、同一又は異なって、 $C_{1-3}$ アルキル基を示し、X、Yはアダマンタン環に結合している置換基であって、オキソ基、アルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシメチル基又は保護基で保護されていてもよいカルボキシル基を示し、m、nは、それぞれ、0～3の整数を示し、pは1又は2を示す。

【0019】前記 $R^7 \sim R^{12}$ における $C_{1-3}$ アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、ペンチル、イソペンチル、1-メチルブチル、1-エチルプロピル、ヘキシル、イソヘキシル、1-メチルペンチル、1-エチルブチル基などが挙げられる。これらの中でも、 $C_{1-3}$ アルキル基、特に、メチル基及びエチル基が好ましい。

【0020】X、Yにおけるアルキル基としては、前記例示の $C_{1-3}$ アルキル基などが挙げられる。好ましいアルキル基には、メチル基及びエチル基などが含まれる。

【0021】X、Yにおけるヒドロキシル基及びカルボキシル基の保護基としては、有機合成の分野で慣用の保護基を使用できる。例えば、ヒドロキシル基の保護形態として、メチルエーテル、メトキシメチルエーテル、2-メトキシエトキシメチルエーテル、2-テトラヒドロピラニルエーテル、2-テトラヒドロフラニルエーテル、1-エトキシエチルエーテル、1-メチル-1-メトキシエチルエーテル、t-ブチルエーテル、ベンジルエーテルなどのエーテル；ギ酸エステル、酢酸エステル、安息香酸エステルなどのエステル；メチルカーボネート、エチルカーボネート、ベンジルカーボネートなど

のカーボネート；アセトアルデヒドやベンズアルデヒド等のアルデヒドとのヘミアセタールなどが挙げられる。

【0022】また、カルボキシル基の保護形態としては、例えば、メチルエステル、メトキシメチルエステル、2-テトラヒドロピラニルエステル、2-テトラヒドロフラニルエステル、2-メトキシエトキシメチルエステル、ベンジルオキシメチルエステル、エチルエステル、t-ブチルエステル、シクロヘキシルエステル、アリルエステル、フェニルエステル、ベンジルエステル、トリフェニルメチルエステル、ジフェニルメチルエステル、トリメチルシリルエステル、N-ヒドロキシスクシンイミドイルエステルなどのエステル；N、N-ジメチルアミドなどのアミドなどが挙げられる。

【0023】X、Yが複数個の場合、それぞれが異なる置換基であってもよい。X、Yのうちオキソ基以外の基はアダマンタン環の橋頭位に結合している場合が多い。なお、式(4)及び式(5)のアダマンタン環には、レジスト特性を損なわない範囲で前記以外の置換基が結合していてもよい。

【0024】前記式(2)で表される繰り返し単位のうち、 $R^4$ が式(4)で表される基であり、且つmが1～3で、Xの少なくとも1つがオキソ基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシメチル基又は保護基で保護されていてもよいカルボキシル基である繰り返し単位、及び $R^4$ が式(5)で表される基であり、且つnが1～3で、Yの少なくとも1つがオキソ基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシメチル基又は保護基で保護されていてもよいカルボキシル基である繰り返し単位は、アルカリ可溶性ユニットとしてだけでなく密着性付与ユニットとしても機能する。

【0025】前記基板密着性基を有する繰り返し単位としては、基板に対する密着性を向上させる基を有していれば特に限定されないが、その代表的な例として、例えば、前記式(3)で表される繰り返し単位が挙げられる。

【0026】前記式(3)において、 $R^1$ は水素原子又はメチル基を示し、 $R^2$ は前記式(8)又は(9)で表される基を示す。式(8)、(9)中、環Aは脂環式炭化水素環を示し、Zは環Aに結合している置換基であって、オキソ基、アルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシメチル基又は保護基で保護されていてもよいカルボキシル基を示し、q個のZのうち少なくとも1つはオキソ基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシメチル基又は保護基で保護されていてもよいカルボキシル基である。 $R^{11}$ は水素原子又はメチル基を示し、 $R^{11} \sim R^{12}$ は、同一又は異なって、水素原子又はアルキル基を示

す。tは0又は1、qは1～3の整数、rは1～3の整数、sは0～2の整数を示し、 $r+s=2\sim4$ である。但し、環Aがアダマンタン環の場合、 $-(CH_2)_r-$ はアダマンタン環の橋頭位に結合している。なお、式(9)において、基 $-CR^{14}(R^{15})-$ 、又は基 $-CR^{16}(R^{17})-$ が2以上の場合、各基は同一でもよく異なっているもよい。

【0027】環Aにおける脂環式炭化水素環としては、例えば、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘキセン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロデカン環、シクロドデカン環などの単環の脂環式炭化水素環(シクロアルカン環、シクロアルケン環)；パーヒドロナフタレン環(デカリン環)、パーヒドロフルオレン環、パーヒドロインデン環、イソボルナン環、ビナン環、ノルビナン環、ボルナン環、ノルボルナン環、ノルボルネン環、ビスクロ[2.2.2]オクタン環、アダマンタン環、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン環、テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,3</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカン環などの多環の脂環式炭化水素環(橋かけ環)などが挙げられる。これらの脂環式炭化水素環の中でも、シクロヘキサン環及び橋かけ環(特に、アダマンタン環など)が好ましい。

【0028】前記Zにおけるアルキル基、ヒドロキシル基やカルボキシル基の保護基としては、前記X、Yの場合と同様である。Zが複数個の場合、それぞれが異なる置換基であってもよい。なお、式(8)の環Aには、レジスト特性を損なわない範囲で前記以外の置換基が結合していてもよい。

【0029】前記R<sup>14</sup>～R<sup>17</sup>におけるアルキル基としては、前記例示のC<sub>1-6</sub>アルキル基などが挙げられる。好ましいアルキル基には、メチル基及びエチル基などが含まれる。rは1又は2であることが多く、sは0又は1であることが多い。また、 $r+s$ は、好ましくは2又は3である。

【0030】前記式(3)で表される繰返し単位のうち、R<sup>8</sup>が式(8)で表される基であり、且つZの少なくとも1つが2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基などの酸脱離性基である繰返し単位は、密着性付与ユニットとしてのみならずアルカリ可溶性ユニットとしても機能する。

【0031】本発明では、繰返し単位2及び繰返し単位3のうち少なくとも一方が、高くして且つリジッドなアダマンタン骨格を有している場合に特に大きな効果が得られる。また、アダマンタン骨格を有する繰返し単位を含む共重合体、例えば、該アダマンタン骨格を有する繰返し単位をポリマーを構成する全繰返し単位に対して30～100モル% (特に、50～100モル%)程度含む共重合体は、レジスト用樹脂として用いた場合、透明性に優れるとともに、極めて高い耐エッチン

グ性を示すという特徴がある。

【0032】前記繰返し単位1の割合は、所望する物性に依じて適宜選択できるが、通常、ポリマーを構成する全繰返し単位に対して0.01～30モル%程度、好ましくは0.05～10モル%程度、さらに好ましくは0.05～5モル%程度である。

【0033】また、前記繰返し単位2と繰返し単位3との比率は、例えば、前者/後者(モル比)=1/99～99/1、好ましくは20/80～90/10、さらに好ましくは35/65～80/20程度である。

【0034】本発明のレジスト用高分子化合物は、レジスト用樹脂としての諸特性のバランスを微調整するため、前記以外の繰返し単位を有していてもよい。このような前記繰返し単位1～3以外の繰返し単位の割合は、例えば、ポリマーを構成する全繰返し単位の0～30モル%程度、好ましくは0～20モル%程度である。

【0035】本発明のレジスト用高分子化合物の重量平均分子量(Mw)は、例えば3000～200000程度、好ましくは3000～20000程度であり、分子量分布(Mw/Mn)は、例えば1.8～3.0程度である。なお、前記Mnは数平均分子量(ポリスチレン換算)を示す。

【0036】本発明のレジスト用高分子化合物において、前記繰返し単位2と繰返し単位3の好ましい組み合わせとして以下のものが挙げられる。

(a) 繰返し単位2のうちR<sup>8</sup>が式(4)又は式(5)で表される基である繰返し単位と、繰返し単位3のうちR<sup>8</sup>が式(9)で表される基である繰返し単位との組み合わせ

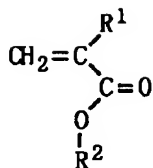
(b) 繰返し単位2のうちR<sup>8</sup>が式(6)又は式(7)で表される基である繰返し単位と、繰返し単位3のうちR<sup>8</sup>が式(8)で表される基であって且つ式(8)におけるA環が橋かけ環(例えば、アダマンタン環など)である繰返し単位との組み合わせ

(c) 繰返し単位2のうちR<sup>8</sup>が式(4)又は式(5)で表される基である繰返し単位と、繰返し単位3のうちR<sup>8</sup>が式(8)で表される基であって且つ式(8)におけるA環が単環の脂環式炭化水素環(例えば、シクロヘキサン環など)である繰返し単位との組み合わせ

【0037】前記式(1)～(3)で表される各繰返し単位は、それぞれ対応する(メタ)アクリル酸エステルをモノマーとして重合に付することにより形成できる。

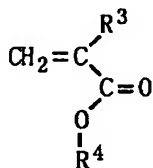
【0038】[式(1)で表される繰返し単位]前記繰返し単位1に対応するモノマーは、下記式(10)

[化11]



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は前記に同じ)で表され、その代表的な例として下記の化合物が挙げられる。

- [1-1] (メタ) アクリル酸プロピル
- [1-2] (メタ) アクリル酸ブチル
- [1-3] (メタ) アクリル酸イソブチル
- [1-4] (メタ) アクリル酸s-ブチル
- [1-5] (メタ) アクリル酸ペンチル
- [1-6] (メタ) アクリル酸ヘキシル
- [1-7] (メタ) アクリル酸イソヘキシル
- [1-8] (メタ) アクリル酸ヘプチル
- [1-9] (メタ) アクリル酸オクチル
- [1-10] (メタ) アクリル酸2-エチルヘキシル
- 【0039】 [式(2)で表される繰り返し単位] 前記繰り返し単位2に対応するモノマーは、下記式(11)
- 【化12】



(式中、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ は前記に同じ)で表される。

【0040】上記式(11)で表されるモノマーのうち、 $\text{R}^4$ が前記式(4)で表される基である化合物の代表的な例として下記の化合物が挙げられる。

- [2-1] 1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)アダマンタン ( $\text{R}^3=\text{H}$ 又は $\text{CH}_3$ 、 $\text{R}^7=\text{R}^8=\text{CH}_3$ 、 $m=0$ )
- [2-2] 1-ヒドロキシ-3-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)アダマンタン ( $\text{R}^3=\text{H}$ 又は $\text{CH}_3$ 、 $\text{R}^7=\text{R}^8=\text{CH}_3$ 、 $\text{X}=\text{OH}$ 、 $m=1$ )
- [2-3] 1,3-ジヒドロキシ-5-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)アダマンタン

( $\text{R}^3=\text{H}$ 又は $\text{CH}_3$ 、 $\text{R}^7=\text{R}^8=\text{CH}_3$ 、 $\text{X}=\text{OH}$ 、 $m=2$ )

[2-4] 1-(1-エチル-1-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)アダマンタン ( $\text{R}^3=\text{H}$ 又は $\text{CH}_3$ 、 $\text{R}^7=\text{R}^8=\text{エチル基}$ 、 $m=0$ )

[2-5] 1-(1-エチル-1-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)-3-ヒドロキシアダマンタン ( $\text{R}^3=\text{H}$ 又は $\text{CH}_3$ 、 $\text{R}^7=\text{R}^8=\text{エチル基}$ 、 $\text{X}=\text{OH}$ 、 $m=1$ )

10 [2-6] 1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルプロピル)アダマンタン ( $\text{R}^3=\text{H}$ 又は $\text{CH}_3$ 、 $\text{R}^7=\text{CH}_3$ 、 $\text{R}^8=\text{エチル基}$ 、 $m=0$ )

[2-7] 1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルプロピル)-3-ヒドロキシアダマンタン ( $\text{R}^3=\text{H}$ 又は $\text{CH}_3$ 、 $\text{R}^7=\text{CH}_3$ 、 $\text{R}^8=\text{エチル基}$ 、 $\text{X}=\text{O}$ 、 $m=1$ )

[2-8] 1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1,2-ジメチルプロピル)アダマンタン ( $\text{R}^3=\text{H}$ 又は $\text{CH}_3$ 、 $\text{R}^7=\text{CH}_3$ 、 $\text{R}^8=\text{イソプロピル基}$ 、 $m=0$ )

20 [2-9] 1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1,2-ジメチルプロピル)-3-ヒドロキシアダマンタン ( $\text{R}^3=\text{H}$ 又は $\text{CH}_3$ 、 $\text{R}^7=\text{CH}_3$ 、 $\text{R}^8=\text{イソプロピル基}$ 、 $\text{X}=\text{OH}$ 、 $m=1$ )

[2-10] 1-(1-エチル-1-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)-3,5-ジヒドロキシアダマンタン ( $\text{R}^3=\text{H}$ 又は $\text{CH}_3$ 、 $\text{R}^7=\text{R}^8=\text{エチル基}$ 、 $\text{X}=\text{OH}$ 、 $m=2$ )

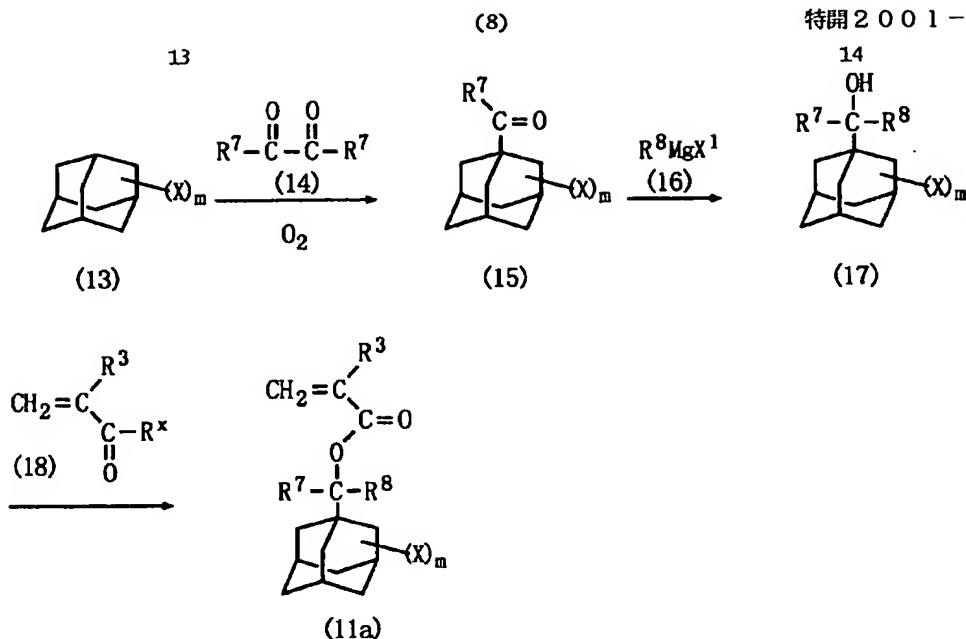
[2-11] 1,3-ジヒドロキシ-5-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルプロピル)アダマンタン ( $\text{R}^3=\text{H}$ 又は $\text{CH}_3$ 、 $\text{R}^7=\text{CH}_3$ 、 $\text{R}^8=\text{エチル基}$ 、 $\text{X}=\text{OH}$ 、 $m=2$ )

[2-12] 1,3-ジヒドロキシ-5-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1,2-ジメチルプロピル)アダマンタン ( $\text{R}^3=\text{H}$ 又は $\text{CH}_3$ 、 $\text{R}^7=\text{CH}_3$ 、 $\text{R}^8=\text{イソプロピル基}$ 、 $\text{X}=\text{OH}$ 、 $m=2$ )

【0041】上記式(11)で表されるモノマーのうち $\text{R}^4$ が式(4)で表される基である化合物(11a)は、例えば、下記反応工程式に従って得ることができる。

【化13】





(式中、X<sup>1</sup>はハロゲン原子を示し、R<sup>x</sup>は、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基又はアルケニルオキシ基を示す。R<sup>1</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、X、mは前記に同じ)

【0042】この反応工程式において、原料として用いるアダマンタン誘導体(13)のうちXがヒドロキシル基である化合物は、アダマンタン環にヒドロキシル基を導入することにより得ることができる。例えば、アダマンタン化合物をN-ヒドロキシフタルイミド等のN-ヒドロキシイミド系触媒と、必要に応じてコバルト化合物(例えば、酢酸コバルト、コバルトアセチルアセトナト等)などの金属系助触媒の存在下、酸素と接触させることにより、アダマンタン環にヒドロキシル基を導入できる。この方法において、N-ヒドロキシイミド系触媒の使用量は、アダマンタン化合物1モルに対して、例えば0.0001~1モル、好ましくは0.001~0.5モル程度である。また、金属系助触媒の使用量は、アダマンタン化合物1モルに対して、例えば0.0001~0.7モル、好ましくは0.001~0.5モル程度である。酸素はアダマンタン化合物に対して過剰量用いる場合が多い。反応は、例えば、酢酸などの有機酸、アセトニトリルなどのニトリル類、ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素などの溶媒中、常圧又は加圧下、0~200℃程度、好ましくは30~150℃程度の温度で行われる。反応条件を選択することにより、アダマンタン環に複数のヒドロキシル基を導入することができる。

【0043】また、原料として用いるアダマンタン誘導体(13)のうちXがカルボキシル基である化合物は、アダマンタン環にカルボキシル基を導入することにより製造できる。例えば、アダマンタン化合物をN-ヒドロキシフタルイミドなどのN-ヒドロキシイミド系触媒と、必要に応じて、コバルト化合物(例えば、酢酸コバルト、コバルトアセチルアセトナト等)などの金属系助触

媒の存在下、一酸化炭素及び酸素と接触させることにより、アダマンタン化合物のアダマンタン環にカルボキシル基を導入できる。このカルボキシル化反応において、N-ヒドロキシイミド系触媒の使用量は、アダマンタン化合物1モルに対して、例えば0.0001~1モル、好ましくは0.001~0.5モル程度である。また、金属系助触媒の使用量は、アダマンタン化合物1モルに対して、例えば0.0001~0.7モル、好ましくは0.001~0.5モル程度である。一酸化炭素及び酸素の使用量は、例えば、アダマンタン化合物1モルに対して、それぞれ1モル以上及び0.5モル以上である。一酸化炭素と酸素の割合は、例えば、前者/後者(モル比)=1/99~99/1程度、好ましくは50/50~95/5程度である。カルボキシル化反応は、例えば、酢酸などの有機酸、アセトニトリルなどのニトリル類、ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素などの溶媒中、常圧又は加圧下、0~200℃程度、好ましくは10~150℃程度の温度で行われる。なお、反応条件を選択することにより、アダマンタン環に複数のカルボキシル基を導入できる。

【0044】アダマンタン誘導体(13)と1,2-ジカルボニル化合物(例えば、ヒアセチルなど)(14)及び酸素との反応は、コバルト化合物(例えば、酢酸コバルト、コバルトアセチルアセトナト等)などの金属化合物及び/又はN-ヒドロキシフタルイミドなどのN-ヒドロキシイミド系触媒の存在下で行うことができる。1,2-ジカルボニル化合物(14)の使用量は、アダマンタン誘導体(13)1モルに対して1モル以上(例えば1~50モル)、好ましくは1.5~20モル、さらに好ましくは3~10モル程度である。前記金属化合物の使用量は、アダマンタン誘導体(13)1モルに対して、例えば0.0001~0.1モル程度である。N-ヒドロキ

シイミド系触媒の使用量は、アダマンタン誘導体(13) 1モルに対して、例えば、0.001~0.7モル程度である。酸素はアダマンタン誘導体(13)に対して過剰量用いる場合が多い。反応は、通常、有機溶媒中で行われる。有機溶媒としては、例えば、酢酸などの有機酸ベンゾニトリルなどのニトリル類、トリフルオロメチルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素などが挙げられる。反応は、常圧又は加圧下、例えば30~250℃、好ましくは40~200℃程度の温度で行われる。

【0045】こうして得られるアシルアダマンタン誘導体(15)とグリニヤール試薬(16)との反応は、通常のグリニヤール反応に準じて行うことができる。グリニヤール試薬(16)の使用量は、アシルアダマンタン誘導体(15) 1モルに対して、例えば0.7~3モル、好ましくは0.9~1.5モル程度である。アシルアダマンタン誘導体(15)がアダマンタン環にヒドロキシル基やカルボキシル基を有するときは、その数に応じて前記グリニヤール試薬の量を増加する。反応は、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類等の中で行われる。反応温度は、例えば0~150℃、好ましくは20~100℃程度である。

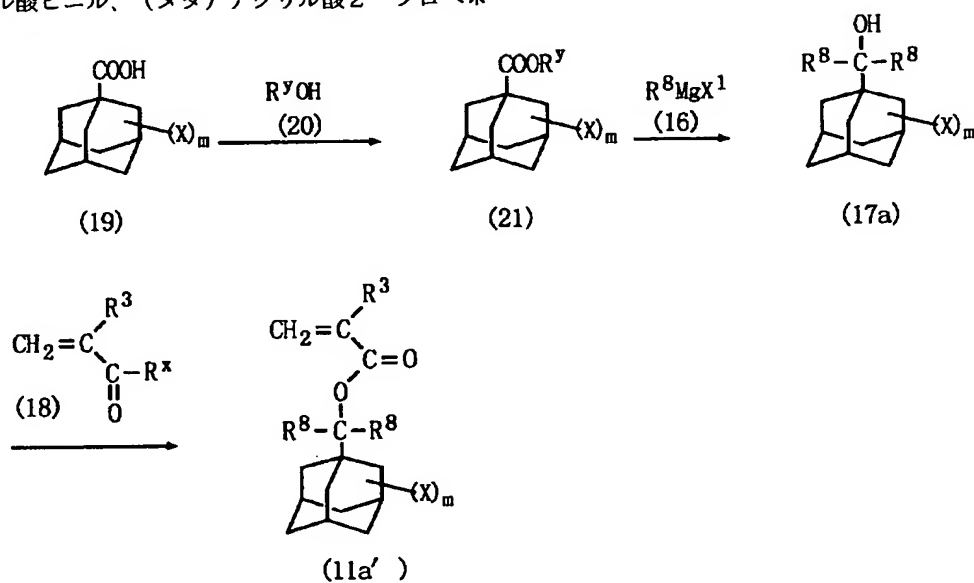
【0046】上記反応で生成したアダマンタンメタノール誘導体(17)と(メタ)アクリル酸又はその誘導体(18)との反応(エステル化反応)は、酸触媒やエステル交換触媒を用いた慣用の方法により行うことができる。また、アダマンタンメタノール誘導体(17)と(メタ)アクリル酸ビニル、(メタ)アクリル酸2-プロペ\*

\*ニルなどの(メタ)アクリル酸アルケニルとを、周期表第3族元素化合物触媒(例えば、酢酸サマリウム、トリフルオロメタンスルホン酸サマリウム、サマリウム錯体などのサマリウム化合物等)の存在下で反応(エステル交換反応)させると、温和な条件下で効率よく式(11a)で表される化合物を得ることができる。この場合、(メタ)アクリル酸アルケニルの使用量は、アダマンタンメタノール誘導体(17) 1モルに対して、例えば0.8~5モル、好ましくは1~1.5モル程度である。周期表第3族元素化合物触媒の使用量は、アダマンタンメタノール誘導体(17) 1モルに対して、例えば0.001~1モル、好ましくは0.01~0.25モル程度である。この反応は、反応に不活性な溶媒中、例えば0~150℃、好ましくは25~120℃程度の温度で行われる。

【0047】なお、上記の反応工程の適宜の段階でヒドロキシル基又はカルボキシル基に保護基を導入することにより、前記化合物(11a)のうちXが保護基で保護されたヒドロキシル基又は保護基で保護されたカルボキシル基である化合物を得ることができる。保護基の導入は慣用の方法により行うことができる。

【0048】また、上記式(11a)で表される化合物のうち、R'とR<sup>8</sup>とが同一の基である化合物(11a')は、例えば、下記反応工程式に従って得ることができる。

【化14】



(式中、R'は炭化水素基を示す。R<sup>1</sup>、R<sup>7</sup>、X、X<sup>1</sup>、R<sup>8</sup>、mは前記に同じ)

【0049】前記R<sup>7</sup>における炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル基などのC<sub>1-6</sub>脂肪族炭化水素基；フェニル基等が挙げられ

る。

【0050】この反応工程式において、原料として用いるアダマンタンカルボン酸誘導体(19)は、前記アダマンタン誘導体(13)の場合に準じて製造できる。アダマンタンカルボン酸誘導体(19)とヒドロキシ化合物(2

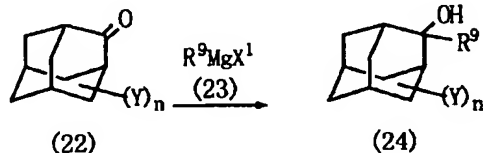
17

0) との反応は、例えば酸触媒等を用いた慣用のエステル化法に従って行うことができる。式(21)で表されるアダマンタンカルボン酸エステルとグリニヤール試薬(16)との反応は、通常、反応に不活性な溶媒、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類中などで行われる。反応温度は、例えば0~100℃程度、好ましくは10~40℃程度である。グリニヤール試薬(16)の使用量は、アダマンタンカルボン酸エステル(21)に対して、例えば2~4当量程度である。

【0051】アダマンタンメタノール誘導体(17a)と(メタ)アクリル酸又はその誘導体(18)との反応(エステル化反応)は、前記式(17)で表される化合物と(メタ)アクリル酸又はその誘導体(18)との反応に準じて行うことができる。このようにして、式(11a)で表される化合物のうちR'とR<sup>8</sup>とが同一の基である(例えばR'=R<sup>8</sup>=エチル基)化合物(11a')を簡易に調製することができる。

【0052】上記式(11)で表されるモノマーのうち、R'が前記式(5)で表される基である化合物の代表的な例として下記の化合物が挙げられる。

[2-13] 1, 3-ジヒドロキシ-2-(メタ)アクリロキ\*



(式中、R', R<sup>8</sup>, R<sup>x</sup>, X<sup>1</sup>, Y, nは前記に同じ)

【0054】この反応工程式において、アダマンタノン誘導体(22)とグリニヤール試薬(23)との反応は、慣用のグリニヤール反応に準じて行うことができる。グリニヤール試薬(23)の使用量は、アダマンタノン誘導体(22)1モルに対して、例えば0.7~3モル、好ましくは0.9~1.5モル程度である。アダマンタノン誘導体(22)がアダマンタン環にヒドロキシル基やカルボキシル基を有するときは、その数に応じて前記グリニヤール試薬の量を増加する。反応は、反応に不活性な溶媒、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類等の中で行われる。反応温度は、例えば0~150℃、好ましくは20~100℃程度である。

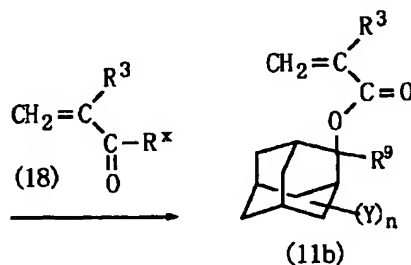
【0055】こうして得られる2-アダマンタノール誘導体(24)を(メタ)アクリル酸又はその誘導体(18)と反応させることにより(エステル化反応)、式(11b)で表される化合物を得ることができる。エステル化反応は、前記式(17)の化合物と(メタ)アクリル酸又はその誘導体(18)との反応に準じて行うことができ

18

- \* イルオキシ-2-メチルアダマンタン(R'=H又はCH<sub>3</sub>, R<sup>8</sup>=CH<sub>3</sub>, Y=1-OH, 3-OH, n=2)  
 [2-14] 1, 5-ジヒドロキシ-2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン(R'=H又はCH<sub>3</sub>, R<sup>8</sup>=CH<sub>3</sub>, Y=1-OH, 5-OH, n=2)  
 [2-15] 1, 3-ジヒドロキシ-6-(メタ)アクリロイルオキシ-6-メチルアダマンタン(R'=H又はCH<sub>3</sub>, R<sup>8</sup>=CH<sub>3</sub>, Y=1-OH, 3-OH, n=2)  
 [2-16] 1-ヒドロキシ-2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン(R'=H又はCH<sub>3</sub>, R<sup>8</sup>=CH<sub>3</sub>, Y=1-OH, n=1)  
 [2-17] 5-ヒドロキシ-2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン(R'=H又はCH<sub>3</sub>, R<sup>8</sup>=CH<sub>3</sub>, Y=5-OH, n=1)  
 [2-18] 2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン(R'=H又はCH<sub>3</sub>, R<sup>8</sup>=CH<sub>3</sub>, n=0)

【0053】上記式(11)で表されるモノマーのうちR'が式(5)で表される基である化合物(11b)は、例えば、下記反応工程式に従って得ることができる。

[化15]



る。

【0056】なお、上記方法において原料として用いるアダマンタノン誘導体(22)のうちアダマンタン環にヒドロキシル基を有する化合物は、2-アダマンタノン類を、N-ヒドロキシフタルイミド等のN-ヒドロキシイミド系触媒と、必要に応じてコバルト化合物、マンガン化合物、バナジウム化合物などの金属系助触媒の存在下、酸素と接触させて、アダマンタン環にヒドロキシル基を導入することにより製造できる。この方法において、N-ヒドロキシイミド系触媒の使用量は、2-アダマンタノン類1モルに対して、例えば0.0001~1モル、好ましくは0.001~0.5モル程度である。また、金属系助触媒の使用量は、2-アダマンタノン類1モルに対して、例えば0.0001~0.7モル、好ましくは0.001~0.5モル程度である。酸素は2-アダマンタノン類に対して過剰量用いる場合が多い。反応は、例えば、酢酸などの有機酸、アセトニトリルなどのニトリル類、ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素等の溶媒中、常圧又は加圧下、0~200℃程度、

好ましくは30～150℃程度の温度で行われる。

【0057】また、アダマンタン誘導体(22)のうちアダマンタン環にヒドロキシル基を有する化合物は、アダマンタン類と酸素とを、前記N-ヒドロキシイミド系触媒と強酸(例えば、ハロゲン化水素、硫酸など)と、必要に応じて前記金属系助触媒の存在下で反応させることにより製造することもできる。前記強酸の使用量は、アダマンタン類1モルに対して、例えば0.00001～1モル、好ましくは0.0005～0.7モル程度である。他の反応条件は、前記のヒドロキシル基導入反応と同様である。

【0058】上記式(11)で表されるモノマーのうち、R'が前記式(6)で表される基である化合物には下記の化合物が含まれる。

【2-19】2-テトラヒドロピラニル(メタ)アクリレート(R'=H又はCH<sub>3</sub>、p=2)

【2-20】2-テトラヒドロフラニル(メタ)アクリレート(R'=H又はCH<sub>3</sub>、p=1)

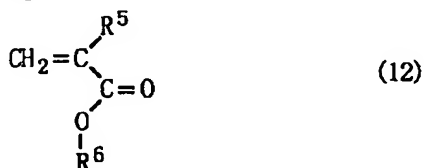
【0059】上記式(11)で表されるモノマーのうち、R'が前記式(7)で表される基である化合物として下記の化合物が挙げられる。

【2-21】t-ブチル(メタ)アクリレート(R'=H又はCH<sub>3</sub>、R<sup>10</sup>=R<sup>11</sup>=R<sup>12</sup>=CH<sub>3</sub>)

【2-22】t-アミル(メタ)アクリレート(R'=H又はCH<sub>3</sub>、R<sup>10</sup>=R<sup>11</sup>=CH<sub>3</sub>、R<sup>12</sup>=エチル基)

【0060】【式(3)で表される繰り返し単位】前記繰り返し単位3に対応するモノマーは、下記式(12)

【化16】



(式中、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は前記に同じ)で表される。

【0061】上記式(12)で表されるモノマーのうち、R<sup>6</sup>が前記式(8)で表される基である化合物の代表的な例として下記の化合物が挙げられる。

【3-1】1-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン(R'=H又はCH<sub>3</sub>、t=0、A環=アダマンタン環、Z=OH、q=1)

【3-2】1,3-ジヒドロキシ-5-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン(R'=H又はCH<sub>3</sub>、t=0、A環=アダマンタン環、Z=OH、q=2)

【3-3】1-カルボキシ-3-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン(R'=H又はCH<sub>3</sub>、t=0、A環=アダマンタン環、Z=COOH、q=1)

【3-4】1,3-ジカルボキシ-5-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン(R'=H又はCH<sub>3</sub>、t=0、A環=アダマンタン環、Z=COOH、q=2)

5) 1-カルボキシ-3-ヒドロキシ-5-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン(R'=H又はCH<sub>3</sub>、t=0、A環=アダマンタン環、Z=COOH、OH、q=2)

【3-6】1-(メタ)アクリロイルオキシ-4-オキソアダマンタン(R'=H又はCH<sub>3</sub>、t=0、A環=アダマンタン環、Z=オキソ基、q=1)

【3-7】3-ヒドロキシ-1-(メタ)アクリロイルオキシ-4-オキソアダマンタン(R'=H又はCH<sub>3</sub>、t=0、A環=アダマンタン環、Z=OH、オキソ基、q=2)

【3-8】7-ヒドロキシ-1-(メタ)アクリロイルオキシ-4-オキソアダマンタン(R'=H又はCH<sub>3</sub>、t=0、A環=アダマンタン環、Z=OH、オキソ基、q=2)

【3-9】1-t-ブトキシカルボニル-3-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン(R'=H又はCH<sub>3</sub>、t=0、A環=アダマンタン環、Z=t-ブトキシカルボニル基、q=1)

【3-10】1,3-ビス(t-ブトキシカルボニル)-5-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン(R'=H又はCH<sub>3</sub>、t=0、A環=アダマンタン環、Z=t-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、q=2)

【3-11】1-t-ブトキシカルボニル-3-ヒドロキシ-5-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン(R'=H又はCH<sub>3</sub>、t=0、A環=アダマンタン環、Z=OH、t-ブトキシカルボニル基、q=2)

【3-12】1-(2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル)-3-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン(R'=H又はCH<sub>3</sub>、t=0、A環=アダマンタン環、Z=2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル基、q=1)

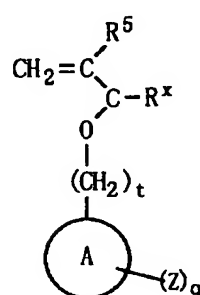
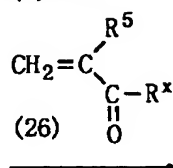
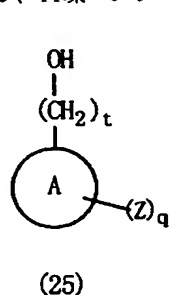
【3-13】1,3-ビス(2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル)-5-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン(R'=H又はCH<sub>3</sub>、t=0、A環=アダマンタン環、Z=2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル基、q=2)

【3-14】1-ヒドロキシ-3-(2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル)-5-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン(R'=H又はCH<sub>3</sub>、t=0、A環=アダマンタン環、Z=OH、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル基、q=2)

【3-15】8-ヒドロキシメチル-4-(メタ)アクリロイルオキシメチルトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン(R'=H又はCH<sub>3</sub>、t=1、A環=トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン環、Z=ヒドロキシメチル基、q=1)

【3-16】4-ヒドロキシメチル-8-(メタ)アクリロイ

ルオキシメチルトリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカン (R<sup>5</sup>=H又はCH<sub>3</sub>, t=1, A環=トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカン環, Z=ヒドロキシメチル基, q=1)  
 [3-17] 3-オキシシクロヘキシル (メタ) アクリレート (R<sup>5</sup>=H又はCH<sub>3</sub>, t=0, A環=シクロヘキサン\*



(式中、A環、R<sup>5</sup>、R<sup>x</sup>、Z、t、qは前記に同じ)  
 [0063] この反応工程式において、原料として用いる式(25)で表される化合物のうちA環がアダマンタン環である化合物は、アダマンタン化合物のアダマンタン環にヒドロキシ基やカルボキシ基等を導入することにより得られる。アダマンタン環へのヒドロキシ基、カルボキシ基等の導入方法としては前記の方法が挙げられる。化合物(25)と(メタ)アクリル酸又はその誘導体(26)との反応(エステル化反応)は、前記式(17)で表される化合物と(メタ)アクリル酸又はその誘導体(18)との反応に準じて行うことができる。

[0064] 上記式(12)で表されるモノマーのうち、R<sup>6</sup>が前記式(9)で表される基である化合物の代表的な例として下記の化合物が挙げられる。

[3-18] 2-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン

[3-19] 2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチル-γ-ブチロラクトン

[3-20] 2-(メタ)アクリロイルオキシ-4,4-ジメチル-γ-ブチロラクトン

[3-21] 2-(メタ)アクリロイルオキシ-2,4,4-トリメチル-γ-ブチロラクトン

[3-22] 2-(メタ)アクリロイルオキシ-3,4,4-トリメチル-γ-ブチロラクトン

[3-23] 2-(メタ)アクリロイルオキシ-2,3,4,4-テトラメチル-γ-ブチロラクトン

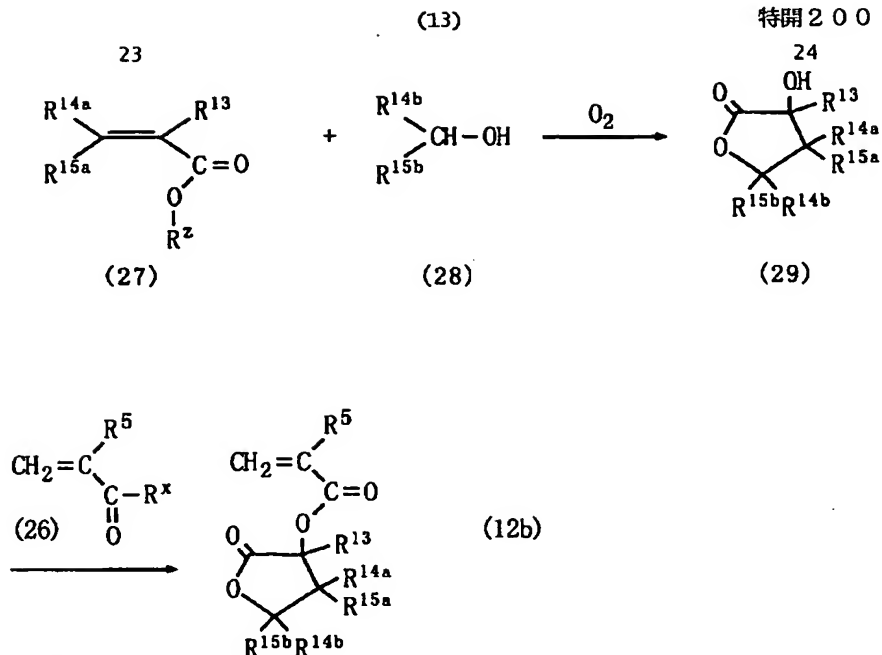
\*環、Z=オキシ基, q=1)

[0062] 上記式(12)で表されるモノマーのうちR<sup>6</sup>が式(8)で表される基である化合物は、例えば、下記反応工程式に従って得ることができる。

[化17]

[3-24] 2-(メタ)アクリロイルオキシ-3,3,4-トリメチル-γ-ブチロラクトン  
 [3-25] 2-(メタ)アクリロイルオキシ-2,3,3,4-テトラメチル-γ-ブチロラクトン  
 [3-26] 2-(メタ)アクリロイルオキシ-3,3,4,4-テトラメチル-γ-ブチロラクトン  
 [3-27] 2-(メタ)アクリロイルオキシ-2,3,3,4,4-ペンタメチル-γ-ブチロラクトン  
 [3-28] 3-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン  
 [3-29] 3-(メタ)アクリロイルオキシ-3-メチル-γ-ブチロラクトン  
 [3-30] 3-(メタ)アクリロイルオキシ-4-メチル-γ-ブチロラクトン  
 [3-31] 3-(メタ)アクリロイルオキシ-3,4-ジメチル-γ-ブチロラクトン  
 [3-32] 3-(メタ)アクリロイルオキシ-4,4-ジメチル-γ-ブチロラクトン  
 [3-33] 3-(メタ)アクリロイルオキシ-3,4,4-トリメチル-γ-ブチロラクトン  
 [0065] 上記式(12)で表されるモノマーのうち、R<sup>6</sup>が式(9)で表される基であって、且つs=0、r=2である化合物(12b)は、例えば、下記反応工程式に従って得ることができる。

[化18]



(式中、R<sup>\*</sup>は炭化水素基を示す。R<sup>14a</sup>、R<sup>15a</sup>、R<sup>14b</sup>、R<sup>15b</sup>は、同一又は異なって、水素原子又はアルキル基を示す。R<sup>1</sup>、R<sup>1'</sup>、R<sup>x</sup>は前記に同じ)

【0066】上記反応工程式中、R<sup>\*</sup>における炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、s-ブチル、t-ブチル、ビニル、アリル基などの炭素数1～6程度の脂肪族炭化水素基（アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基）；フェニル基、ナフチル基などの芳香族炭化水素基；シクロアルキル基などの脂環式炭化水素基などが挙げられる。R<sup>14a</sup>、R<sup>15a</sup>、R<sup>14b</sup>、R<sup>15b</sup>におけるアルキル基は、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>におけるアルキル基と同様である。

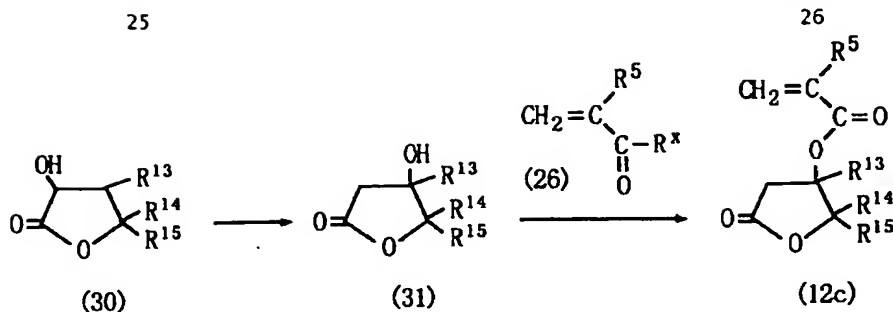
【0067】α、β-不飽和カルボン酸エステル(27)とアルコール(28)と酸素との反応は、N-ヒドロキシフタルイミドなどのN-ヒドロキシイミド系触媒と、必要に応じてコバルト化合物（例えば、酢酸コバルト、コバルトアセチルアセトナト等）などの金属系助触媒の存在下で行われる。α、β-不飽和カルボン酸エステル(27)とアルコール(28)の比率は、両化合物の種類（価格、反応性等）により適宜選択できる。例えば、アルコール(28)をα、β-不飽和カルボン酸エステル(27)に対して過剰（例えば、2～50モル倍程度）に用いてもよく、逆に、α、β-不飽和カルボン酸エステル(27)をアルコール(28)に対して過剰に用いてもよい。N-ヒドロキシイミド系触媒の使用量は、α、β-

不飽和カルボン酸エステル(27)とアルコール(28)のうち少量用いる方の化合物1モルに対して、例えば0.0001～1モル、好ましくは0.001～0.5モル程度である。また、金属系助触媒の使用量は、α、β-不飽和カルボン酸エステル(27)とアルコール(28)のうち少量用いる方の化合物1モルに対して、例えば0.0001～0.7モル、好ましくは0.001～0.5モル程度である。酸素はα、β-不飽和カルボン酸エステル(27)とアルコール(28)のうち少量用いる方の化合物に対して過剰量用いる場合が多い。反応は、例えば、酢酸などの有機酸、アセトニトリルなどのニトリル類、トリフルオロメチルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、酢酸エチルなどのエステル類などの溶媒中、常圧又は加圧下、0～150℃程度、好ましくは30～100℃程度の温度で行われる。

【0068】こうして得られたα-ヒドロキシーγ-ブチロラクトン誘導体(29)と(メタ)アクリル酸又はその誘導体(26)との反応は、前記1-アダマンタノール誘導体(17)と(メタ)アクリル酸又はその誘導体(18)との反応に準じて行うことができる。

【0069】上記式(12)で表されるモノマーのうち、R<sup>\*</sup>が前記式(9)で表される基であって、且つs=r=1、R<sup>16</sup>=R<sup>17</sup>=Hである化合物(12c)は、例えば、下記反応工程式に従って得ることができる。

【化19】



(式中、 $R^1$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^x$ は前記と同じ)

【0070】上記の反応工程式において、式(30)で表される $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン類の式(31)で表される $\beta$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン類への変換(異性化)は、式(30)の化合物を、必要に応じて水や、硫酸、塩酸等の酸を少量添加した溶媒中に溶解させることにより行うことができる。溶媒としては、特に限定されず、例えば、アセトニトリル、酢酸、酢酸エチルなどを使用できる。反応温度は、例えば0~150℃、好ましくは20~100℃程度である。原料として用いる $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン類(30)は、前記式(29)で表される化合物と同様にして製造できる。なお、式(31)の化合物は、式(30)の化合物を五酸化リンと反応させて(脱水反応)、対応する $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和- $\gamma$ -ブチロラクトンとし、これを過酸化水素やm-クロロ過安息香酸等の過酸と反応させて二重結合をエポキシ化し、次いでPd-C等の触媒の存在下、水素添加することにより得ることもできる。また、式(31)の化合物は、 $\beta$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン類を得る公知の方法により製造することもできる。

【0071】 $\beta$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン類(31)と式(26)で表される(メタ)アクリル酸又はその誘導体との反応は、前記式(17)の化合物と(メタ)アクリル酸又はその誘導体(18)との反応に準じて行うことができる。

【0072】本発明の高分子化合物のレジスト特性を微調整するために用いてもよい単量体として、以下の化合物が例示できる。

[4-1] 1-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン

[4-2] 1-(メタ)アクリロイルオキシ-3,5-ジメチルアダマンタン

[4-3] 4-(メタ)アクリロイルオキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,4</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカン

[4-4] 2-(メタ)アクリロイルオキシノルボルナン

[4-5] 2-(メタ)アクリロイルオキシイソボルナン

[4-6] 2-(メタ)アクリロイルオキシメチルノルボルナン

[4-7] (メタ)アクリル酸

前記モノマーの共重合は、イオン重合、リビング重合であってもよいが、通常はラジカル重合により行われる。ラジカル重合の場合に使用される重合開始剤としては、

特に限定されず、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、t-ブチルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、過酸化アセチル、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、アゾビスイソ酪酸メチル、アゾビスイソブチルアミジン塩酸塩、アゾビスシアノ吉草酸等が挙げられる。

【0073】重合方式は溶液重合、塊状重合、乳化重合等の何れであってもよいが、通常は溶液重合である。重合温度は重合方式によっても異なるが、通常50~120℃、好ましくは60~90℃程度である。

【0074】生成したポリマーは慣用の方法により精製できる。例えば、重合反応終了後、ポリマー溶液にベンタン、ヘキサン、ヘプタン、石油エーテルなどの炭化水素系溶媒を加えてポリマーを沈殿させ、ポリマーを濾別した後、テトラヒドロフラン(THF)などの溶媒に溶解し、再度前記炭化水素系溶媒等を加えて再沈殿させることにより高純度のポリマーを得ることができる。

【0075】本発明のレジスト組成物は、前記本発明の高分子化合物と光酸発生剤とを含んでいる。光酸発生剤としては、露光により効率よく酸を生成する慣用乃至公知の化合物、例えば、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩(例えば、ジフェニルヨードヘキサフルオロホスフェートなど)、スルホニウム塩(例えば、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムメタンスルホネートなど)、スルホン酸エステル[例えば、1-フェニル-1-(4-メチルフェニル)スルホンオキシ-1-ベンゾイルメタン、1,2,3-トリスルホンオキシメチルベンゼン、1,3-ジニトロ-2-(4-フェニルスルホンオキシメチル)ベンゼン、1-フェニル-1-(4-メチルフェニルスルホンオキシメチル)-1-ヒドロキシ-1-ベンゾイルメタンなど]、オキサチアゾール誘導体、s-トリアジン誘導体、ジスルホン誘導体(ジフェニルジスルホンなど)、イミド化合物、オキシムスルホネート、ジアゾナフトキノン、ベンゾイントシレートなどを使用できる。これらの光酸発生剤は単独で又は2種以上組み合わせ使用できる。

【0076】光酸発生剤の使用量は、光照射により生成する酸の強度や前記高分子化合物における各モノマー単

位の比率などに応じて適宜選択でき、例えば、前記高分子化合物100重量部に対して0.1~30重量部、好ましくは1~25重量部、さらに好ましくは2~20重量部程度の範囲から選択できる。

【0077】レジスト組成物は、アルカリ可溶性樹脂（例えば、ノボラック樹脂、フェノール樹脂、イミド樹脂、カルボキシル基含有樹脂など）などのアルカリ可溶性成分、着色剤（例えば、染料など）、有機溶媒（例えば、炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、エステル類、アミド類、ケトン類、エーテル類、セロソルブ類、カルピトール類、グリコールエーテルエステル類、これらの混合溶媒など）などを含んでいてもよい。

【0078】このレジスト組成物を基材又は基板上に塗布し、乾燥した後、所定のマスクを介して、塗膜（レジスト膜）に光線を露光して（又は、さらに露光後ベークを行い）潜像パターンを形成し、次いで現像することにより、微細なパターンを高い精度で形成できる。

【0079】本発明では、前記高分子化合物が特定構造の繰り返し単位1を含んでいるため、成膜性に優れ、均質なレジスト膜を作業性よく簡易に形成できる。また、形成されたレジスト膜は脆さが改善され、割れにくいという優れた特性を有する。

【0080】基材又は基板としては、シリコンウエハ、金属、プラスチック、ガラス、セラミックなどが挙げられる。レジスト組成物の塗布は、スピンコート、ディップコート、ローラコートなどの慣用の塗布手段を用いて行うことができる。塗膜の厚みは、例えば0.1~20μm、好ましくは0.3~2μm程度である。

【0081】露光には、種々の波長の光線、例えば、紫外線、X線などが利用でき、半導体レジスト用では、通常、g線、i線、エキシマレーザー（例えば、XeCl、KrF、KrCl、ArF、ArClなど）などが使用される。露光エネルギーは、例えば1~1000mJ/cm<sup>2</sup>、好ましくは10~500mJ/cm<sup>2</sup>程度である。

【0082】光照射により光酸発生剤から酸が生成し、この酸により前記高分子化合物のうち酸脱離性基が速やかに脱離して、可溶化に寄与するカルボキシル基等が生成する。そのため、水又はアルカリ現像液による現像により、所定のパターンを精度よく形成できる。

【0083】

【発明の効果】本発明によれば、高分子化合物がガラス転移温度を広い範囲で調整できる特定構造の繰り返し単位を有しているので、アルカリ可溶性や基板密着性等のレジスト特性を保持しつつ、成膜性及びレジスト膜の脆さ等の塗膜特性を大きく改善できる。そのため、均質で脆さの低いレジスト薄膜を簡易に且つ効率よく形成する

ことができる。

【0084】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、化合物番号（モノマー番号）の後ろに「アクリレート」とあるのは、明細中に記載の化合物番号に相当する2つの化合物のうちアクリロイルオキシ基を有する化合物を示し、「メタクリレート」とあるのは、前記2つの化合物のうちメタクリロイルオキシ基を有する化合物を示す。構造式中の括弧の右下の数字は該モノマー単位のモル%を示す。「n-Bu」はn-ブチル基、「n-Pr」はn-プロピル基を表す。

【0085】製造例1

（2-メタクリロイルオキシ-4, 4-ジメチル-γ-ブチロラクトン [3-20（メタクリレート）] の製造）  
アクリル酸エチル3ミリモル、2-プロパノール3m1、N-ヒドロキシフタルイミド0.6ミリモル、酢酸コバルト（II）0.003ミリモル、コバルトアセチルアセトナト（III）0.015ミリモル、及びアセトニトリル1m1の混合物を、酸素雰囲気下（1気圧）、60℃で12時間攪拌した。反応混合液を濃縮し、濃縮液をシリカゲルクロマトグラフィーに付すことにより、2-ヒドロキシ-4, 4-ジメチル-γ-ブチロラクトンを収率75%で得た。

〔2-ヒドロキシ-4, 4-ジメチル-γ-ブチロラクトンのスペクトルデータ〕

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.42 (s, 3H), 1.51 (s, 3H), 2.06 (dd, 1H), 2.52 (dd, 1H), 3.03 (brs, 1H), 4.63 (t, 1H)

上記方法により得た2-ヒドロキシ-4, 4-ジメチル-γ-ブチロラクトン100ミリモル、メタクリル酸クロリド150ミリモル、トリエチルアミン150ミリモル及びトルエン300m1の混合物を、25℃で4時間攪拌した。反応混合液に水を加えた後、有機層を濃縮し、濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付すことにより、2-メタクリロイルオキシ-4, 4-ジメチル-γ-ブチロラクトンを収率85%で得た。

〔2-メタクリロイルオキシ-4, 4-ジメチル-γ-ブチロラクトンのスペクトルデータ〕

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.42 (s, 3H), 1.48 (s, 3H), 1.90 (s, 3H), 2.15 (dd, 1H), 2.62 (dd, 1H), 5.66 (brs, 1H), 6.18 (brs, 1H)

【0086】実施例1

下記に示す構造の樹脂の合成

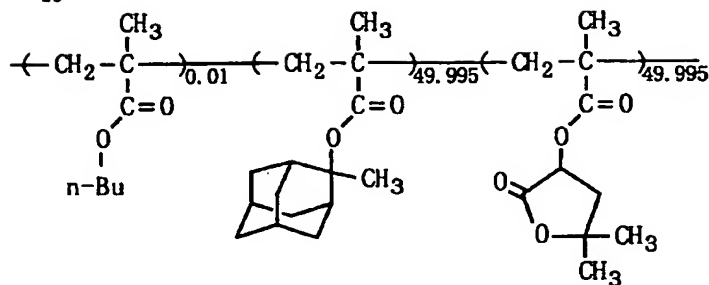
【化20】



29

(16)

30



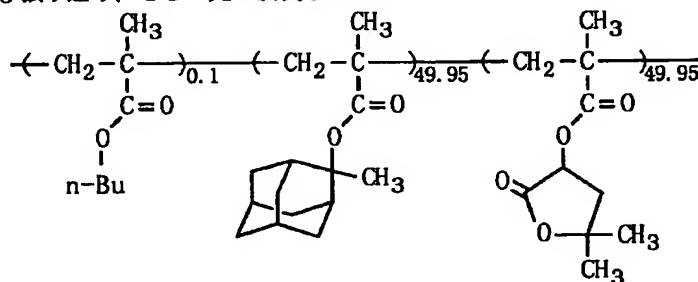
三角フラスコに、メタクリル酸n-ブチル[1-2]（メタクリレート）0.0003g（0.002ミリモル）、2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン[2-18]（メタクリレート）2.31g（10ミリモル）、2-メタクリロイルオキシ-4,4-ジメチルγ-ブチロラクトン[3-20]（メタクリレート）1.99g（10ミリモル）および開始剤（和光純薬工業（株）製 V-65）を0.43gを入れ、テトラヒドロフラン（THF）25gに溶解させてモノマー溶液とした。一方、還流管および3方コックを備えた100mlフラスコにTHFを15g張り込み、ここへ先に調製し\*20

10\*たモノマー溶液を送液ポンプを用いて窒素雰囲気下、90分かけて導入した。送液終了後、温度を60℃に保ち、10時間攪拌した後、反応液を500mlのヘキサンに落とし、生じた沈殿をろ別した。さらにもう一度再沈精製操作を行なうことにより目的とする樹脂3gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mwが7200、分子量分布（Mw/Mn）が1.8であった。

【0087】実施例2

下記に示す構造の樹脂の合成

【化21】



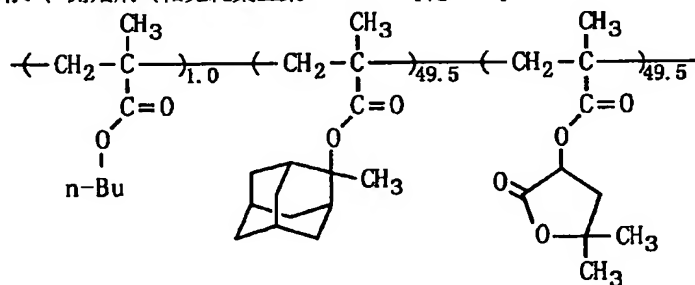
モノマーとして、メタクリル酸n-ブチル[1-2]（メタクリレート）を0.0028g（0.02ミリモル）、2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン[2-18]（メタクリレート）を2.31g（10ミリモル）、2-メタクリロイルオキシ-4,4-ジメチルγ-ブチロラクトン[3-20]（メタクリレート）を1.99g（10ミリモル）用い、開始剤（和光純薬工業

30※（株）製 V-65）を0.4303g用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、目的とする樹脂2.9gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mwが8600、分子量分布（Mw/Mn）が2.1であった。

【0088】実施例3

下記に示す構造の樹脂の合成

【化22】

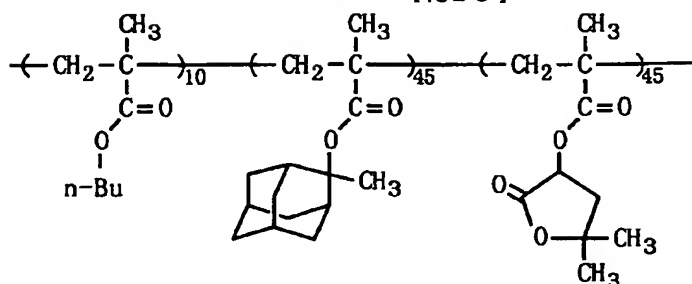


モノマーとして、メタクリル酸n-ブチル[1-2]（メタクリレート）を0.0284g（0.2ミリモル）、2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン[2-18]（メタクリレート）を2.31g（10ミリモル）、2-メタクリロイルオキシ-4,4-ジメチル

γ-ブチロラクトン[3-20]（メタクリレート）を1.99g（10ミリモル）用い、開始剤（和光純薬工業（株）製 V-65）を0.4328g用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、目的とする樹脂3.3gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mwが

8300、分子量分布 (Mw/Mn) が1.9であった。  
【0089】実施例4

\* 下記に示す構造の樹脂の合成  
【化23】

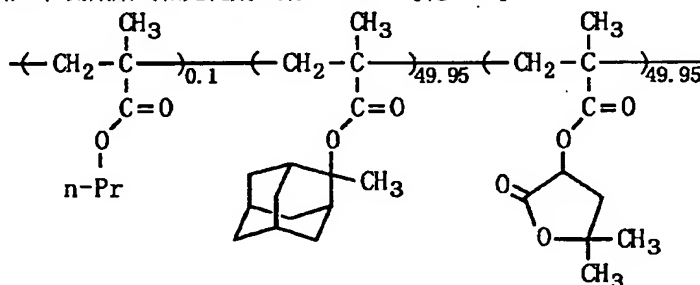


モノマーとして、メタクリル酸n-ブチル[1-2] (メタクリレート) を0.3124g (2.2ミリモル)、2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン [2-18] (メタクリレート) を2.31g (10ミリモル)、2-メタクリロイルオキシ-4,4-ジメチル-γ-ブチロラクトン[3-20] (メタクリレート) を1.99g (10ミリモル) 用い、開始剤 (和光純薬工業

※ (株) 製 V-65) を0.4612g 用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、目的とする樹脂2.8gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mwが9000、分子量分布 (Mw/Mn) が2.6であった。

【0090】実施例5

下記に示す構造の樹脂の合成  
【化24】

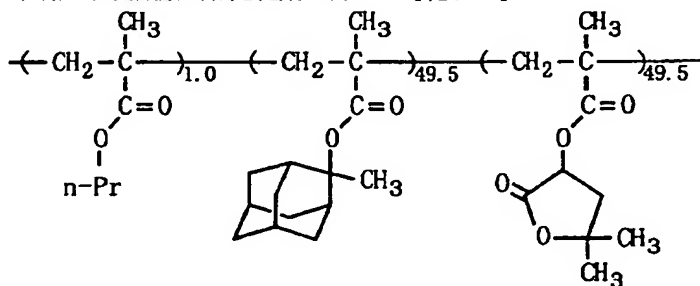


モノマーとして、メタクリル酸n-プロピル[1-1] (メタクリレート) を0.0026g (0.02ミリモル)、2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン [2-18] (メタクリレート) を2.31g (10ミリモル)、2-メタクリロイルオキシ-4,4-ジメチル-γ-ブチロラクトン[3-20] (メタクリレート) を1.99g (10ミリモル) 用い、開始剤 (和光純薬工業

★業 (株) 製 V-65) を0.4303g 用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、目的とする樹脂2.7gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mwが7700、分子量分布 (Mw/Mn) が2.4であった。

【0091】実施例6

下記に示す構造の樹脂の合成  
【化25】

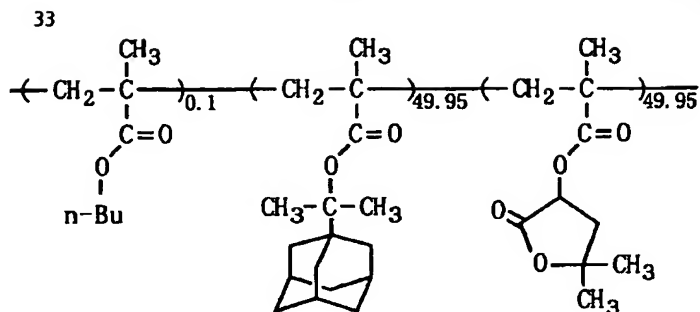


モノマーとして、メタクリル酸n-プロピル[1-1] (メタクリレート) を0.0256g (0.2ミリモル)、2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン [2-18] (メタクリレート) を2.31g (10ミリモル)、2-メタクリロイルオキシ-4,4-ジメチル-γ-ブチロラクトン[3-20] (メタクリレート) を1.99g (10ミリモル) 用い、開始剤 (和光純薬工業

(株) 製 V-65) を0.4326g 用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、目的とする樹脂3.1gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mwが8600、分子量分布 (Mw/Mn) が2.7であった。

【0092】実施例7

下記に示す構造の樹脂の合成  
【化26】



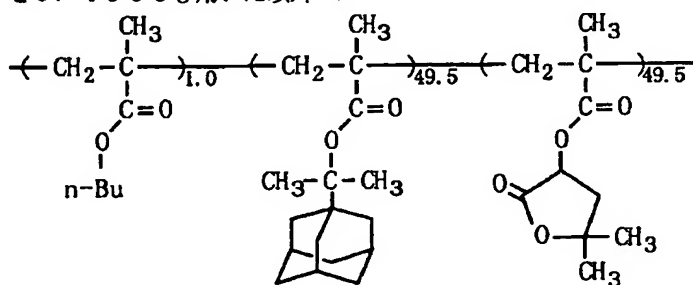
モノマーとして、メタクリル酸n-ブチル[1-2]（メタクリレート）を0.0028g（0.02ミリモル）、1-（1-メタクリロイルオキシ-1-メチルエチル）アダマンタン[2-1]（メタクリレート）を2.6g（10ミリモル）、2-メタクリロイルオキシ-4,4-ジメチル-γ-ブチロラクトン[3-20]（メタクリレート）を1.99g（10ミリモル）用い、開始剤（和光純薬工業（株）製 V-65）を0.4593g用いた以外 \*

10\*は実施例1と同様の操作を行い、目的とする樹脂3.0gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mwが9300、分子量分布（Mw/Mn）が2.9であった。

【0093】実施例8

下記に示す構造の樹脂の合成

【化27】

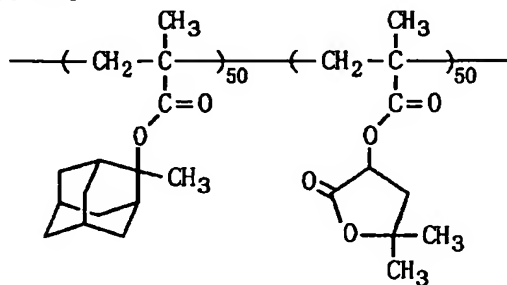


モノマーとして、メタクリル酸n-ブチル[1-2]（メタクリレート）を0.0284g（0.2ミリモル）、1-（1-メタクリロイルオキシ-1-メチルエチル）アダマンタン[2-1]（メタクリレート）を2.6g（10ミリモル）、2-メタクリロイルオキシ-4,4-ジメチル-γ-ブチロラクトン[3-20]（メタクリレート）を1.99g（10ミリモル）用い、開始剤（和光純薬工業（株）製 V-65）を0.4618g用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、目的とする樹脂2.9gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mwが7900、分子量分布（Mw/Mn）が2.4であった。

【0094】比較例1

下記に示す構造の樹脂の合成

【化28】

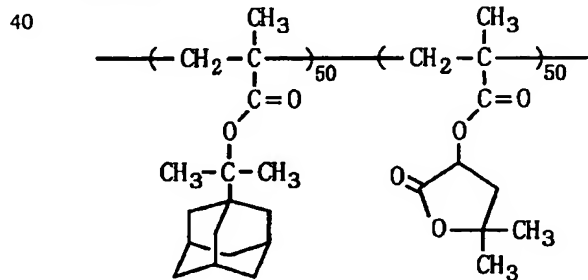


モノマーとして、2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダムantan[2-18]（メタクリレート）を2.31g（10ミリモル）、2-メタクリロイルオキシ-4,4-ジメチル-γ-ブチロラクトン[3-20]（メタクリレート）を1.99g（10ミリモル）用い、開始剤（和光純薬工業（株）製 V-65）を0.43g用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、目的とする樹脂2.9gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mwが8000、分子量分布（Mw/Mn）が2.7であった。

【0095】比較例2

下記に示す構造の樹脂の合成

【化29】



モノマーとして、1-（1-メタクリロイルオキシ-1-メチルエチル）アダマンタン[2-1]（メタクリレート）

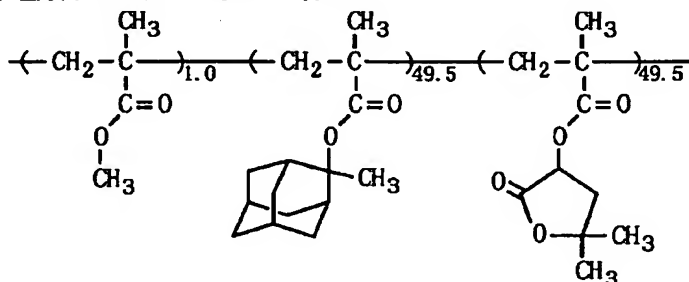
ト)を2.6g(10ミリモル)、2-メタクリロイルオキシ-4,4-ジメチル-γ-ブチロラクトン[3-20](メタクリレート)を1.99g(10ミリモル)用い、開始剤(和光純薬工業(株)製V-65)を0.459g用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、目的とする樹脂2.6gを得た。回収したポリマーをGPC分\*

\*析したところ、Mwが8800、分子量分布(Mw/Mn)が2.9であった。

【0096】比較例3

下記に示す構造の樹脂の合成

【化30】



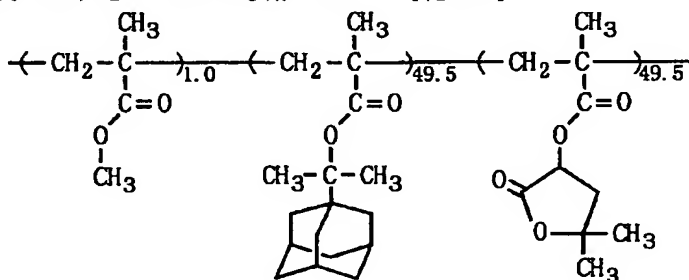
モノマーとして、メタクリル酸メチルを0.02g(0.2ミリモル)、2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン[2-18](メタクリレート)を2.31g(10ミリモル)、2-メタクリロイルオキシ-4,4-ジメチル-γ-ブチロラクトン[3-20](メタクリレート)を1.99g(10ミリモル)用い、開始剤(和光純薬工業(株)製V-65)を0.432g用い ※

※た以外は実施例1と同様の操作を行い、目的とする樹脂2.8gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mwが7000、分子量分布(Mw/Mn)が2.8であった。

【0097】比較例4

下記に示す構造の樹脂の合成

【化31】



モノマーとして、メタクリル酸メチルを0.02g(0.2ミリモル)、1-(1-メタクリロイルオキシ-1-メチルエチル)アダマンタン[2-1](メタクリレート)を2.6g(10ミリモル)、2-メタクリロイルオキシ-4,4-ジメチル-γ-ブチロラクトン[3-20](メタクリレート)を1.99g(10ミリモル)用い、開始剤(和光純薬工業(株)製V-65)を0.461g用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、目的とする樹脂3.3gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mwが7200、分子量分布(Mw/Mn)が3.1であった。

【0098】評価試験

実施例及び比較例で得たポリマーについて下記の試験を行った。結果を表1に示す。

(塗膜の脆さ) 実施例及び比較例で得られたポリマーを用い、コーティング法によりシリコンウエハー上に厚み0.3~0.5μmの薄膜を形成した。この薄膜に対して、荷重1kg、3Hの鉛筆により、JIS K 5401(塗膜用鉛筆引き試験機)に記載の方法に準じて

引掻き試験を10回を行い、下記の基準で塗膜の脆さを評価した。

◎: 全ての場合において薄膜は破壊されなかった。

○: 10回のうち5回~9回、薄膜は破壊されなかった

×: 何れの場合も薄膜が破壊された。

【0099】(レジスト特性) ポリマー100重量部とトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート10重量部とを溶媒である乳酸エチルと混合し、ポリマー濃度17重量%のレジスト組成物を調製した。このレジスト組成物をシリコンウエハーにスピンコーティング法により塗布し、厚み1.0μmの感光層を形成した。ホットプレート上で温度100℃で150秒間ブリークした後、波長247nmのKrFエキシマレーザーを用い、マスクを介して、照射量30mJ/cm<sup>2</sup>で露光した後、100℃の温度で60秒間ポストブリークした。次いで、0.3Mのテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により60秒間現像し純水でリンスし、レジスト特性を下記の基準で評価した。

◎: 0.3μmのライン・アンド・スペースパターンが

得られた。

\*×：解像できなかった。

○：0.5 μmのライン・アンド・スペースパターンが

【表1】

得られた。

\*

表 1

	実施例								比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4
塗膜の脆さ	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	×	×	×	×
レジスト特性	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターマード (参考)

G 0 3 F 7/039

6 0 1

G 0 3 F 7/039

6 0 1

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 0 2 R

F ターム (参考) 2H025 AA09 AA13 AA14 AB16 AC08

AD03 BE00 BG00 CB14 CB41

CB43 CB45 CB51 CB60

4J002 BG041 BG051 BG071 EQ036

EV296 EW176 FD206 GP03

GQ05

4J100 AL03R AL04P AL04R AL05P

AL08P AL08Q BA03P BA04Q

BA16H BA16Q BC02Q BC03Q

BC04Q BC09P BC09Q BC52Q

BC53P CA05 FA03 FA19

HA15 HC04 HC42 HC69 HC75

HE22 JA38